

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-121442

(43)Date of publication of application : 30.04.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/308

H01L 21/306

(21)Application number : 10-228787

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH
CORP <IBM>

(22)Date of filing : 13.08.1998

(72)Inventor : RATH DAVID L
JAGANNATHAN RANGARAJAN
MCCULLOUGH KENNETH J
OKORN-SCHMIDT HARALD F
MADDEN KAREN P
POPE KEITH R

(30)Priority

Priority number : 97 932865

Priority date : 18.09.1997

Priority country : US

(54) ETCHING OF SILICON NITRIDE AND ETCHANT THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of etching silicon nitride with an etching rate which is at least as fast as that for silicon dioxide, by contacting a target material containing silicon nitride and silicon dioxide to a composite etchant which is composed of a fluorine-containing compound of a specified molar concentration, an organic solvent, and water of a specified molar concentration.

SOLUTION: Silicon nitride lies in a target material containing silicon dioxide, and a composite etchant contacts to both the silicon nitride and the silicon dioxide. The composite etchant contains a fluorine-containing compound, an organic solvent, and water. The concentration of the fluorine-containing compound shall be approximately 0.1-3 mol/dm³, more preferably approximately 0.15-1.5 mol/dm³, and most preferably approximately 0.2-1 mol/dm³. Generally, the concentration of the water shall be approximately 0.1-4 mol/dm³, more preferably approximately 0.15-2 mol/dm³, and most preferably approximately 0.2-1.5 mol/dm³.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3046004

[Date of registration]

17.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

17.03.2006

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-121442

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月30日

(51) Int. Cl.⁶ 識別記号
H01L 21/308
21/306

F I
H01L 21/308 E
21/306 E

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-228787
(22) 出願日 平成10年(1998) 8月13日
(31) 優先権主張番号 08/932865
(32) 優先日 1997年9月18日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390009531
インターナショナル・ビジネス・マシー
ズ・コーポレーション
INTERNATIONAL BUSIN
ESS MACHINES CORPO
RATION
アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州
アーモンク (番地なし)
(72) 発明者 デビッド・エル・ラス
アメリカ合衆国12582 ニューヨーク州ス
トームビル リッター・ロード 14
(74) 代理人 弁理士 坂口 博 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ケイ素のエッチング方法およびそれに適したエッチング組成物

(57) 【要約】

【課題】 窒化ケイ素を選択的にエッチングする方法を
提供する。

【解決手段】 含フッ素化合物、有機溶剤、および水を含
むエッチング組成物を用いて、窒化ケイ素を二酸化ケ
イ素に対して選択的にエッチングすることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】窒化ケイ素および二酸化ケイ素を含む物品を、約0.1ないし約3モルの含フッ素化合物と、オキソラン、スルホラン、エステル、ケトン、アルデヒド、ラクトン、ハロゲン化炭化水素、一価アルコール、アミン、およびイミドからなる群から選択される有機溶剤と、約0.1ないし約4モルの水とを含むエッチング組成物と接触させ、それによって前記窒化ケイ素を前記二酸化ケイ素と少なくとも同じ速度でエッチングすることを含む、窒化ケイ素のエッチング方法。

【請求項2】前記有機溶剤が、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、塩化メチレン、ベンジルアルコール、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、安息香酸メチル、ジグライム、2-メチルテトラヒドロフラン、フタル酸とイソフタル酸とテレフタル酸とからなるグループから選択される酸のメチルおよびエチルエステルからなるグループから選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】前記含フッ素化合物が、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フルオロホウ酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、フルオロホウ酸、六フッ化アルミニウム、二フッ化スズ、フッ化アンチモン、および脂肪族第一、第二または第三アミンのフッ化水素酸塩からなるグループから選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項4】前記組成物と接触させるステップを約20℃ないし約90℃の温度で実施する請求項1に記載の方法。

【請求項5】前記窒化ケイ素のエッチング速度が前記二酸化ケイ素のエッチング速度より大きくなるように前記フッ化物の濃度および温度を選択する、請求項1に記載の方法。

【請求項6】約0.1モルないし約3.0モルの含フッ素化合物と、オキソラン、スルホラン、エステル、ケトン、アルデヒド、ラクトン、ハロゲン化炭化水素、一価アルコール、アミン、およびイミドからなるグループから選択される有機溶剤と、約0.1モルないし約4モルの水とを含む、二酸化ケイ素よりも速い速度で窒化ケイ素をエッチングするのに適したエッチング組成物。

【請求項7】前記有機溶剤が、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、塩化メチレン、ベンジルアルコール、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、安息香酸メチル、ジグライム、2-メチルテトラヒドロフラン、フタル酸とイソフタル酸とテレフタル酸とからなるグループから選択される酸のメチルおよびエチルエステルからなるグループから選択される請求項6に記載のエッチング組成物。

【請求項8】前記含フッ素化合物が、フッ化水素酸、フ

ッ化アンモニウム、フルオロホウ酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、フルオロホウ酸、六フッ化アルミニウム、二フッ化スズ、フッ化アンチモン、および脂肪族第一、第二または第三アミンのフッ化水素酸塩からなるグループから選択される請求項6に記載のエッチング組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は窒化ケイ素のエッチングに関し、具体的には二酸化ケイ素と少なくとも同じ速度での窒化ケイ素のエッチング方法に関する。さらに、本発明は二酸化ケイ素と少なくとも同じ速度での窒化ケイ素のエッチングに適するエッチング組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】マイクロエレクトロニクス構成要素の製造では、例えば、集積回路チップおよびチップ用のパッケージング（チップがそれに取り付けられ、保護される物体）の調製に関連するいくつかのステップは、エッチング・プロセスである。したがって、長年にわたって、時には選択的領域内での、材料を除去するいくつかの全く異なるタイプのエッチング・プロセスが開発され、様々な程度に利用されてきた。さらに、例えば完成した集積回路チップのエッチングを構成する異なる層をエッチングするステップは最も重要かつ重大なステップの中に含まれる。

【0003】エッチングに広く使用されている1つの方法は、エッチングすべき表面を適切なマスクで覆い、次いでエッチングすべき表面を腐食させ、かつマスクをそのままの状態に残し、かつその物体の他の材料をせいぜい最低限度までだけ、エッチングするような化学薬品溶液中に表面およびマスクを浸す方法である。

【0004】多くの構造において、窒化ケイ素層は二酸化ケイ素層の上または下にあり、二酸化ケイ素をエッチングし過ぎることなく窒化ケイ素をエッチングすることが必要になる。このような場合にフッ化水素などのフッ化物を用いることができるが、フッ化水素は窒化ケイ素より遙かに速い速度で二酸化ケイ素をエッチングするため問題が生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、窒化ケイ素の優れた除去を達成できるエッチング手順、特に、二酸化ケイ素の場合と少なくとも同じ速度で窒化ケイ素のエッチングを行うことができる手順を提供することが望ましい。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は窒化ケイ素をエッチングするための方法に関する。本発明の方法は、窒化ケイ素および二酸化ケイ素を含む物品を、約0.1ないし約3モルの含フッ素化合物と、有機溶剤と、約0.

10

20

30

40

50

1ないし約4モルの水を含むエッチング組成物と接触させることにより、二酸化ケイ素と少なくとも同じ速度で窒化ケイ素をエッチングするステップを含む。

【0007】さらに、本発明は二酸化ケイ素と少なくとも同じ速度で窒化ケイ素をエッチングすることができる好ましいエッチング組成物に関する。本発明の好ましい組成物には、約0.1ないし約3モルの含フッ素化合物、有機溶剤、および約0.1ないし約4モルの水が含まれる。

【0008】本発明で使用する有機溶剤は、一般に比較的高い引火点を有し、かつ低粘度の組成物を与える。適切な溶剤としては、スルホラン、オキシラン、エステル、ケトン、アルデヒド、ラクトン、ハロゲン化炭化水素、一価アルコール、アミン、およびイミドがある。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は窒化ケイ素のエッチングに関する。さらに、窒化ケイ素は二酸化ケイ素をも含む物品中にあり、窒化ケイ素および二酸化ケイ素の両者がエッチング組成物と接触する。本発明は、二酸化ケイ素と少なくとも同じ速度、好ましくは二酸化ケイ素より速い速度、より好ましくは少なくとも約10パーセント速い速度での窒化ケイ素のエッチングを提供する。

【0010】二酸化ケイ素は、高密度二酸化ケイ素が好ましい。高密度二酸化ケイ素とは、熱成長させた二酸化ケイ素、あるいは化学気相付着(CVD)または物理気相付着(PVD)し、その後熱アニールした二酸化ケイ素のことである。

【0011】本発明に従って使用されるエッチング組成物は、含フッ素化合物および有機溶剤を含む。組成物中の含フッ素化合物量は、約0.1モルないし約3モル、好ましくは約0.15モルないし約1.5モル、最も好ましくは約0.2モルないし約1モルである。

【0012】本発明に従ってフッ化物供給源を与える代表的な化合物は、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フルオロホウ酸塩、フルオロホウ酸、二フッ化スズ、フッ化アンチモン、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、および六フッ化アルミニウムである。また、脂肪族第一、第二または第三アミンのフッ化水素酸塩も使用できる。これらは以下の式で表される。

【化1】 $R_1N(R_2)R_3$

式中 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立にHまたはアルキル基を表す。

【0013】一般に、 R_1 基、 R_2 基、および R_3 基中の炭素の総数は、12炭素原子またはそれ以下である。好ましいフッ素化合物は、フッ化水素およびフッ化アンモニウムである。

【0014】フッ化水素は、一般に49重量パーセント水溶液として使用される。

【0015】適切な有機化合物の例には、オキシラン、スルホラン、エステル、ケトン、アルデヒド、ラク

ン、ハロゲン化物溶剤、アミン、イミド、および一価アルコールがある。適切なエステルの例には、炭酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、およびテレフタル酸のエステル、特に C_1-C_6 アルキルエステルがある。好ましい有機溶剤には、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、塩化メチレン、ベンジルアルコール、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、安息香酸メチル、ジグライム、2-メチルテトラヒドロフラン、フタル酸、イソフタル酸、およびテレフタル酸のメチルおよびエチルエステルがある。本発明に従って使用されるより好ましい溶剤には、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、およびγ-ブチロラクトンがあるが、プロピレンカーボネートが最も好ましい。

【0016】本発明で使用する有機溶剤は、低粘度の組成物を与える。これにより組成物の加工性が向上し、かつエッチングの均一度が向上する。このことは、グリセリンやエチレングリコールなど多価アルコールを使用した場合に比較して特にそうである。

【0017】本発明による組成物には水も含まれる。一般に、水は、約0.1モルないし約4モル、好ましくは約0.15モルないし約2モル、最も好ましくは約0.2モルないし約1.5モルである。

【0018】本発明のエッチング・プロセスは、一般に約20℃ないし約90℃、好ましくは約30℃ないし約70℃の温度で実施される。用いられる温度はフッ素濃度に直接依存する。具体的には、フッ素濃度が増加するにつれて、二酸化ケイ素のエッチング速度に対する窒化ケイ素の所望のエッチング速度を達成するために温度を上げる必要がある。たとえば、フッ素濃度が0.25モルのとき、二酸化ケイ素のエッチング速度と同等の窒化ケイ素のエッチング速度を達成する温度は約55℃であるが、1.5モルでは約70℃である。本開示を知らば、当業者は大きな実験をせずに、各フッ素濃度に用いる最低温度を決定することができる。

【0019】フッ化物を用いて二酸化ケイ素より速い速度で窒化ケイ素をエッチングできることは、窒化ケイ素より遙かに速い速度で二酸化ケイ素をエッチングするフッ化水素のこれまでの経験からみれば驚くべきことである。

【0020】

【実施例】本発明について詳細に説明するために以下の非限定的な実施例を提示する。

【0021】実施例1

49重量パーセントHF水溶液1容量部をプロピレンカーボネート約112容量部と混合して、0.25モルHFプロピレンカーボネート溶液を得ることによってエッチング組成物を調製する。窒化ケイ素の層の下に熱成長させた二酸化ケイ素の層を有するブランケット・シリコ

ン・ウエハをこのエッチング組成物と接触させる。この物品は深いトレンチを有し、これによって下の二酸化ケイ素層の壁がエッチング剤にさらされる。エッチングは約60℃の温度で約20分間行われる。このエッチング溶液は窒化ケイ素を毎分約0.42ナノメートルの速度でエッチングし、二酸化ケイ素を毎分約0.36ナノメートルでエッチングするので、二酸化ケイ素に対する窒化ケイ素のエッチングの選択性は約1.2である。

【0022】実施例2

49重量%のHF水溶液1容量部を約70容量部のプロピレンカーボネートと混合して、0.4モルのHFプロピレンカーボネート溶液とすることにより、エッチング組成物を調製する。窒化ケイ素層の下に熱成長させた二酸化ケイ素層を有するブランケット・シリコン・ウエハをこのエッチング組成物と接触させる。この物品は深いトレンチを有し、これによって下の酸化ケイ素層の壁がこのエッチング剤にさらされる。エッチングは、約65℃の温度で約11分間行う。このエッチング溶液は窒化ケイ素を毎分約1.2ナノメートルで、また二酸化ケイ素を毎分約1.0ナノメートルでエッチングし、二酸化ケイ素に対する窒化ケイ素の選択性は約1.2である。

【0023】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

【0024】(1) 窒化ケイ素および二酸化ケイ素を含む物品を、約0.1ないし約3モルの含フッ素化合物と、オキシラン、スルホラン、エステル、ケトン、アルデヒド、ラクトン、ハロゲン化炭化水素、一価アルコール、アミン、およびイミドからなる群から選択される有機溶剤と、約0.1ないし約4モルの水とを含むエッチング組成物と接触させ、それによって前記窒化ケイ素を前記二酸化ケイ素と少なくとも同じ速度でエッチングすることを含む、窒化ケイ素のエッチング方法。

(2) 前記有機溶剤が、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、塩化メチレン、ベンジルアルコール、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、安息香酸メチル、ジグライム、2-メチルテトラヒドロフラン、フタル酸とイソフタル酸とテレフタル酸とからなるグループから選択される酸のメチルおよびエチルエステルからなるグループから選択される、上記(1)に記載の方法。

(3) 前記有機溶剤が、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、およびγ-ブチロラクトンからなるグループから選択される、上記(1)に記載の方法。

(4) 前記有機溶剤がプロピレンカーボネートである、上記(1)に記載の方法。

(5) 前記含フッ素化合物が、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フルオロホウ酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、フルオロホウ酸、六フッ化アルミニウム、二フッ化スズ、フッ化アンチモン、お

よび脂肪族第一、第二または第三アミンのフッ化水素酸塩からなるグループから選択される、上記(1)に記載の方法。

(6) 前記含フッ素化合物がフッ化水素酸またはフッ化アンモニウムである、上記(1)に記載の方法。

(7) 前記含フッ素化合物がフッ化水素酸である、上記(1)に記載の方法。

(8) 前記二酸化ケイ素が高密度二酸化ケイ素である、上記(1)に記載の方法。

(9) 前記二酸化ケイ素が、熱成長させた二酸化ケイ素、化学気相付着し、熱アニールした二酸化ケイ素、および物理気相付着し、熱アニールした二酸化ケイ素からなるグループから選択される、上記(8)に記載の方法。

(10) 前記二酸化ケイ素が熱成長させた二酸化ケイ素である、上記(8)に記載の方法。

(11) 水の量が約0.15モルないし約2モルである、上記(1)に記載の方法。

(12) 水の量が約0.2モルないし約1.5モルである、上記(1)に記載の方法。

(13) 前記フッ化物の量が約0.15モルないし約1.5モルである、上記(1)に記載の方法。

(14) 前記フッ化物の量が約0.2モルないし約1モルである、上記(1)に記載の方法。

(15) 前記組成物と接触させるステップを約20℃ないし約90℃の温度で実施する、上記(1)に記載の方法。

(16) 前記組成物と接触させるステップを約30℃ないし約70℃の温度で実施する、上記(1)に記載の方法。

(17) 前記窒化ケイ素のエッチング速度が前記二酸化ケイ素のエッチング速度より大きくなるように前記フッ化物の濃度および温度を選択する、上記(1)に記載の方法。

(18) 前記窒化ケイ素のエッチング速度が前記二酸化ケイ素のエッチング速度より少なくともこの10パーセント速い、上記(17)に記載の方法。

(19) 約0.1モルないし約3.0モルの含フッ素化合物と、オキシラン、スルホラン、エステル、ケトン、アルデヒド、ラクトン、ハロゲン化炭化水素、一価アルコール、アミン、およびイミドからなるグループから選択される有機溶剤と、約0.1モルないし約4モルの水とを含む、二酸化ケイ素よりも速い速度で窒化ケイ素をエッチングするのに適したエッチング組成物。

(20) 前記有機溶剤が、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、塩化メチレン、ベンジルアルコール、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、安息香酸メチル、ジグライム、2-メチルテトラヒドロフラン、フタル酸とイソフタル酸とテレフタル

酸とからなるグループから選択される酸のメチルおよびエチルエステルからなるグループから選択される、上記(19)に記載のエッチング組成物。

(21) 前記有機溶剤が、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、およびγ-ブチロラクトンからなるグループから選択される、上記(19)に記載のエッチング組成物。

(22) 前記有機溶剤がプロピレンカーボネートである、上記(19)に記載のエッチング組成物。

(23) 前記含フッ素化合物が、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フルオロホウ酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、フルオロホウ酸、六フッ化アルミニウム、二フッ化スズ、フッ化アンチモン、および脂肪族第一、第二または第三アミンのフッ化水素酸塩からなるグループから選択される、上記(19)に記載のエッチング組成物。

(24) 前記含フッ素化合物がフッ化水素酸またはフッ化アンモニウムである、上記(19)に記載のエッチング組成物。

(25) 前記含フッ素化合物がフッ化水素酸である、上記(19)に記載のエッチング組成物。

(26) 水の量が約0.15モルないし約2モルである、上記(19)に記載のエッチング組成物。

(27) 前記フッ化物の量が約0.15モルないし約1.5モルである、上記(19)に記載のエッチング組成物。

(28) 水の量が約0.2モルないし約1.5モルである、上記(19)に記載のエッチング組成物。

(29) 前記フッ化物の量が約0.2モルないし約1.0モルである、上記(19)に記載のエッチング組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 ランガラジャン・ジャガンナサン
アメリカ合衆国05403 バーモント州サウス・バーリントン ツイン・オークス・テラス 118

(72)発明者 ケネス・ジェイ・マッカロウ
アメリカ合衆国12524 ニューヨーク州フイッシュキル パーチウッド・ドライブ 5

(72)発明者 ハラルド・エフ・オコーンシュミット
アメリカ合衆国10579 ニューヨーク州パットナム・バレー ウェスト・アベニュー 27

(72)発明者 カレン・ピー・マッデン
アメリカ合衆国12570 ニューヨーク州ボークス アール・アール 2 ボックス 303イー

(72)発明者 キース・アール・ポーブ
アメリカ合衆国06810 コネチカット州ダニバー ユニット ナンバー 6 レイモンド・プレース 20